ung folgt, daß, wenn K_D groß ist im Vergleich zu K , die Konzentration an der Oberfläche der Teilchen auch bei minimaler Konvektion fast gleich der Durchschnittskonzentration ist, woraus des weiteren folgt, daß die chemische Geschwindigkeitskonstante K_O an der Oberfläche der Teilchen fast gleich K , der beobachteten Geschwindigkeitskonstante, sein muß. Es sind, ähnlich wie bei zwei aufeinanderfolgenden von einander abhängigen Reaktionen, drei Fälle zu unterscheiden:

1. Wenn K_O im Vergleich zu K_D groß ist (Nernst'sche Hypothese), hängt die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit nur von K_D ab, da mit dieser die Diffusion und die Konvektion die reagierenden Stoffe zur Grenzfläche bringen.

2. Wenn K_D und K_O von ungefähr gleicher Größenordnung sind, so wird die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von beiden abhängig sein und wird folglich durch Aenderung eines jeden modifiziert.

3. Wenn K_O im Vergleich zu K_D klein ist, hängt die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit nur von K_O ab und wird demnach durch Aenderungen, wie sie z. B. durch Umrühren im Wert von K_D bewirkt werden, nicht beeinflusst.

Die Pt-Katalyse scheint unter 3. zu gehören.

Da nach obiger Gleichung, falls K_D groß ist im Vergleich zu K , C_r fast gleich D wird, dürfte hier vermehrte Konvektion die Reaktionsgeschwindigkeit kaum noch erhöhen. Die Tatsache, daß in dem von Sand berechneten Beispiel der Einfluß der Konvektion aber erheblich größer ist, als es nach dem Unterschied zwischen K_D und K zu erwarten wäre, macht es wahrscheinlich, daß die Voraussetzungen unter denen K_D berechnet war, nicht völlig zutreffen. Der wahrscheinlichste Grund für diese Abweichung ist, daß nicht die ganze Pt-Oberfläche ihre Wirksamkeit entfaltet. Die angestellten Betrachtungen berechtigen nicht zu dem Schluß, daß die Nernst'sche Hypothese zutrifft, sondern nur zu der Folgerung, daß K_D nicht groß sein kann im Vergleich zu K_O . Dagegen würden andere Tatsachen, wie der geringe Temperaturkoeffizient und die Ähnlichkeit der Wirkung chemisch so verschiedener Katalysatoren, wie kolloides Platin und Hämase zugunsten der Nernst'schen Hypothese sprechen. Nnn.

Patten, Harrison E., **Die Wanderung und Ausflockung von Kolloiden als Adsorptionerscheinung.** (Bureau of Soils, W. S.

Departments of Agriculture, Washington, D. C. Nach einem Vortrag in der Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft, am 3. Mai 1906 in Ithaca, N. Y., gehalten.)

Ausgehend von dem Beispiel des Eisen-oxychloridhydrates, das bei der Koagulation durch Sulfate Anteile des koagulierenden Agens, und zwar hier den Säurerest mit sich reißt, erinnert der Vortragende daran, daß diese Eigenschaft kein Charakteristikum der sogenannten Kolloide ist, sondern daß auch sehr feine Zerteilungen kristalloider Körper dieselbe Erscheinung, wenn auch in bedeutend schwächerem Maße, zeigen, unter dem Einfluß des elektrischen Stromes wandern und sich im allgemeinen wie „kolloide Suspensionen“ verhalten. Er bespricht sodann einige Theorien der Kolloide, von denen die heutigen elektrischen und mechanischen nicht umfassend genug zur Erklärung aller Tatsachen scheinen. Billitzer's Gedanke, daß bei der Koagulation durch Elektrolyte das Kolloid stets durch entgegengesetzt geladene Ionen ausgeflockt wird, führt zu der Vorstellung, daß das Ion als Kondensationskern für viele Kolloidpartikel dient, bis das Konglomerat ohne Ladung ist, und weiterhin zu dem Schluß, daß eine wässrige Lösung eines Kolloids um so beständiger ist, je geringer der Gehalt an Elektrolyten ist, was der Wirklichkeit nicht immer entspricht. Die Wanderung der Teilchen wird nach ihm durch den bei einer partiellen Neutralisation entstehenden Ladungsüberschuß bewirkt.

Eine kolloide Platinlösung läßt das Platin beim Zentrifugieren fallen, während Sodalösung feine Bodenpartikelchen suspendiert erhält, trotz fünfzehnstündigen Zentrifugierens. Die Gründe für das Ausflocken oder Nichtausflocken müssen also ziemlich komplizierter Natur sein, und wenn Billitzer's Anschauung etwas Bestechendes hat, weil wir mit der Vorstellung vertraut sind, daß elektrisch geladene Teilchen sich anziehen, so kann man auch die Gravitationskraft zur Erklärung benutzen, bei der die Anziehung sich auch umgekehrt proportional mit der Entfernung ändert.

Nach Burton spielen chemische Vorgänge eine Rolle; Noyes zieht teils Kontaktwirkungen zwischen Lösungsmittel und zerteiltem Körper und Aufladung in entgegengesetztem Sinne in Betracht, teils nimmt er Ionisierungsvorgänge an, indem z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in eine oder mehrere OH' -Ionen und einen positiven Rest, Kiesel- und Zinnsäure in H' -Ionen und einen negativen Rest dissoziieren. „Neutrale“ Körper, wie Gold und Quarz, adsorbieren erst

H₂O oder einen anderen Elektrolyten, der dann seinerseits der Ionisierung unterliegt.

Die Koagulation der Kolloide und Suspensionen ist nur ein Spezialfall des Vorganges der Ausfällung eines unlöslichen Körpers überhaupt, und wahrscheinlich spielen elektrische Kräfte und auch die Gravitation eine wichtige Rolle dabei. Wenn auch Whet ham's Formel für die ausfällende Kraft der Ionen, die abhängig von ihrer Valenz gesetzt ist, für vierwertige Ionen nicht stimmt, so sollte man doch eine Beziehung in dieser Hinsicht auch nach dem periodischen System erwarten, zumal auch die sauren und basischen Eigenschaften der Elemente mit der Valenz variieren, so daß der Vorgang der Ausflockung der Neutralisation einer Säure durch eine Base zum mindesten ähnlich erscheint. Der Vortragende vergleicht die Wirkung eines negativen auf ein positives Kolloid mit der einer durch KOH unvollkommen gefällten Chromchloridlösung auf eine andere, in der der Niederschlag im Ueberschuß des Fällungsmittels gelöst ist, so daß Neutralisation und Ausflockung des Hydroxyds eintritt. Weiter zieht er die Vorgänge beim Färben durch Sulfosäurensalze heran, wobei diese gespalten werden, der Säurerest adsorbiert wird und die Base in Lösung bleibt; ganz ebenso verhält sich das Eisenoxychloridhydrat beim Fällen durch Sulfate. Wahrscheinlich hat auch die Hydrolyse ihren Anteil bei den Vorgängen der Adsorption und Ausflockung, wobei unter Hydrolyse der allgemeine Prozeß verstanden werden soll, bei dem ein Körper in zwei oder mehr Teile zerfällt, um durch Anlagerung einer oder mehrerer Komponenten des Lösungs- oder Suspensionsmittels neue Komplexe zu bilden. Nach erfolgter Hydrolyse tritt bei der Berührung mit Kolloidpartikeln Adsorption auswählender Natur ein, das vorgezogene Hydrolyseprodukt wird an das Kolloid gebunden, die anderen bleiben in Lösung. Der Körper oder die Verbindung wird im ganzen adsorbiert, wenn keine Hydrolyse eintritt. Es erscheint dann begreiflich, daß verschiedene Kolloide verschiedene Mengen adsorbieren, ehe sie ausflocken, und beim Auswaschen wieder in Lösung gehen.

Die Ladung, die die Kolloidteilchen erhalten, ist mit der zu vergleichen, die sich während

der Elektrolyse an den Elektroden zeigt. Die Oberfläche eines Teilchens wirkt ähnlich wie eine Elektrode, zersetzt infolge ihrer starken Adsorptionskraft den in Lösung befindlichen Körper, bindet einen Teil und erhält so eine positive oder negative Ladung; ein Vorgang, der sich in jedem Lösungsmittel abspielen kann. Da auch bei der Zerteilung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit die Teilchen sich laden werden, weil schon beim Durchströmen einer Flüssigkeit durch kleinste Teilchen eines unlöslichen Körpers Spannungen bis zu 6 Volt beobachtet worden sind, bestehen auf diese Weise zwei Quellen für die Ladung kleinster Teilchen, unabhängig von der Annahme eines vorherigen Bestehens von Ionen in der Lösung.

Die Ausflockung eines negativ geladenen Partikels durch positiv geladene kolloide Teilchen braucht nicht eine Folge der Neutralisation der Ladungen zu sein, weil sonst eine Beziehung zwischen den Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels und des suspendierten Körpers bestehen müßte.

Wie Globulin, das als Aminosäure mit Säuren als Base und mit Basen als Säure reagiert und mit beiden kolloide Lösungen gibt, verhalten sich auch die Hydroxyde von Zink, Aluminium und Chrom, die bei ungenügender Alkalifällung kolloide Suspensionen bilden und aus ihrer Lösung in überschüssigem Alkali durch Säuren gefällt werden. Das Eisenhydroxyd, das von Linder und Picton als positives Kolloid klassifiziert worden ist, weil es bei der Fällung durch Neutralsalze das Säureradikal mitreißt und gegen den negativen Pol wandert, adsorbiert bei der Fällung durch einen Ueberschuß von Alkali die Base und ist so auch dem Globulin vergleichbar.

Man kann also die Wanderung suspendierter Teilchen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes als Folge einer auswählenden Adsorption ansehen, die unter ähnlichen Verhältnissen wie bei der Bildung einer chemischen Verbindung eintritt, wobei es von den im Gegensatz zum Adsorbens sauren oder basischen Eigenschaften des Radikals abhängt, ob Adsorption eintritt oder nicht, und wobei die Wanderungsrichtung von dem dabei erhaltenen Vorzeichen der Ladung abhängig ist. Eggeling (Wesel).

Arbeiten physiologisch-chemischen Inhalts.

Oker-Blom, M., Ueber einige Gleichgewichtsbedingungen im Organismus. Die osmotischen Eigenschaften der Serumeiweiß-

körper. (Skandin. Arch. f. Physiol. 15, 114, 1903.)

Ein aus Gelatine und destilliertem Wasser